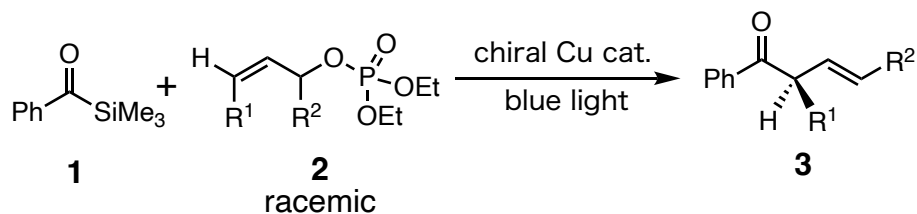


(北大理¹・WPI-ICReDD²) ○西村 亘世¹、上田 悠介¹、増田 侑亮¹、澤村 正也^{1,2}
Photoinduced copper-catalyzed asymmetric allylic acylation via kinetic resolution of
secondary allylic phosphates (¹*Faculty of Science, Hokkaido Univ.*, ²*WPI-ICReDD*) ○Kousei
Nishimura¹, Yusuke Ueda¹, Yusuke Masuda¹, Masaya Sawamura^{1,2}

Photoinduced transition metal catalysis has enabled novel molecular transformations for organic synthesis. We previously reported photoinduced copper-catalyzed asymmetric allylic acylation of primary allylic phosphates with acylsilanes.¹⁾ Based on this finding, we applied photoinduced copper-catalyzed asymmetric allylic acylation to secondary allylic phosphates. When a mixture of acylsilanes **1** and racemic secondary allylic phosphates **2** was irradiated with blue LED in the presence of a chiral copper catalyst, an allylic acylation reaction proceeded through kinetic resolution, yielding enantio-enriched β,γ -unsaturated ketones **3**. Mechanistic experiments suggested that the allylic acylation reaction proceeded in an *anti*-S_N2' manner.

遷移金属触媒の光励起を利用した反応は、新しい有機合成法の開発に大きく貢献した。特に、光学活性な金属触媒を用いた不斉合成法は、効率的に高付加価値分子を得ることができるため魅力的である。我々はこれまでの研究において、キラル銅触媒の光励起を利用することでアシルシランによるリン酸第1級アリルエステルの不斉アリル位アシル化反応が進行することを見出している¹⁾。この知見に基づき本研究では、リン酸第2級アリルエステルを基質とする速度論的光学分割を伴う立体選択的アリル位アシル化反応の開発に取り組んだ。検討の結果、キラル銅触媒と塩基の存在下でアシルシラン **1** とラセミ体リン酸第2級アリルエステル **2** の混合物に対して可視光を照射したところ、リン酸アリルエステルの光学分割を伴ってアリル位アシル化反応が進行し、 β,γ -不飽和ケトン **3** が立体選択的に得られた。光学活性なリン酸第2級アリルエステルを用いた機構実験の結果、アリル位アシル化反応が *anti*-S_N2'型で進行していることが示唆された。



- 1) Ueda, Y.; Masuda, Y.; Iwai, T.; Imaeda, K.; Takeuchi, H.; Ueno, K.; Gao, M.; Hasegawa, J.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2218–2224.